

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-162646

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) IntCl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

A

C

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

G 0 9 F 9/30

3 6 5

G 0 9 F 9/30

3 6 5 Z

H 0 5 B 33/20

H 0 5 B 33/20

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-340649

(22) 出願日

平成9年(1997)11月26日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 古川 順治

神奈川県横浜須賀町久里浜一丁目16番7-308号

(72) 発明者 泉澤 勇昇

神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番2号

(72) 発明者 小池 俊弘

神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番3号

(74) 代理人 弁理士 野中 克彦

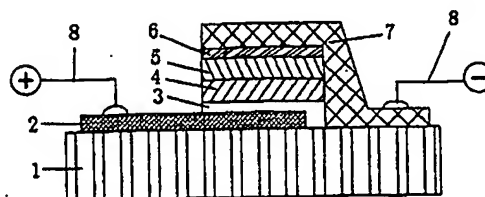
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

(57) 【要約】

【課題】 長期間にわたり均一な発光が維持でき、かつ発光効率のよい有機EL素子を提供する。

【解決手段】 発光層を含む一層以上の有機層4および5よりなる有機EL素子において、正孔注入電極2および電子注入電極7と有機層の間にそれぞれ、例えばMgF<sub>2</sub>からなる誘電体薄膜層3および6を設置することにより、熱による有機層の変質に伴うダークスポットの発生や成長を抑制すると共に、両電極間のショートを抑制する。

【効果】 連続発光させた場合にも輝度が低下するということが少なく、長期にわたって安定した発光が行なえる有機EL素子となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正孔注入電極と電子注入電極からなる一対の電極間に、発光層を含む一層以上の有機層を備える有機エレクトロルミネッセント素子において、該両電極と該有機層との間に、それぞれ誘電体薄膜層を設けることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項2】 誘電体薄膜層を構成する材料が、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物もしくはアルカリ土類金属ハロゲン化物である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】 誘電体薄膜層を構成する材料が、アルキル金属フッ化物もしくはアルカリ土類金属フッ化物である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正孔注入電極と電子注入電極との間に少なくとも発光層を含む有機層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセント素子に関し、発光効率がよく、かつ長期間安定な発光が得られる有機エレクトロルミネッセント素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、情報機器の多様化などにより、小型で消費電力や占有体積の少ない平面表示素子への要求が高まっているが、軽量・小型でかつ、バックライトを必要としない発光素子であるエレクトロルミネッセント素子（以下、EL素子と略す）がこのような平面表示素子の一つとして注目されている。EL素子には、有機EL素子と無機EL素子がある。このうちの有機EL素子の特徴は、無機EL素子と違って、5～20V程度の低い電圧で駆動でき、かつ、発光材料である蛍光物質を選択することによって目的とする色彩の発光素子を得ることができることである。また、RGB三原色の発光領域を秩序正しく配置することによりフルカラー表示装置への利用が可能であると考えられている。このような期待のもとに有機EL素子の実用化を目指した研究が盛んに行なわれている。

【0003】上記の有機EL素子の素子構造としては、正孔注入電極と電子注入電極との間に、正孔輸送層、発光層および電子輸送層を積層したTL構造と称される三層構造のものや、正孔注入電極と電子注入電極との間に、正孔輸送層と電子輸送性に富む発光層とが積層されたDL-E構造と称される二層構造のものや、正孔注入電極と電子注入電極との間に正孔輸送性に富む発光層と電子輸送層とが積層されたDL-H構造と称される二層構造のものが知られている。ここで、正孔輸送層や電子輸送層は2層以上積層しても差し支えない。

【0004】このような有機EL素子は、上記のように低電圧で駆動でき、しかも多色化が容易であるという利

点を有しているが、長期間連続発光させると輝度が低下するという、いわゆる素子寿命が短いという問題がある。この問題を解決するために、材料面から、および素子構造面からのアプローチなど様々な角度からの検討がなされている。しかしまだ実用化には十分であるとは言えない。

【0005】この素子寿命が短い原因の一つとして、発光時に発生するジュール熱がある。このジュール熱により電極材料の有機層へのマイグレーションや、発光層などの有機層の結晶化などが起こり、いわゆるダークスポットといわれる発光しない場所が生じ、発光領域全体の発光輝度が低下する。このようなダークスポットの発生や成長を抑制するためには、

①発光層内で正孔と電子の再結合確率の向上や再結合により生じたエネルギーを効率よく光に変換すること、すなわち有機EL素子の高効率化が要求される。

②有機層の耐熱性を向上し、熱による薄膜の構造変化を抑制する。

③発生する熱を効率よく拡散することにより、素子の温度上昇を抑制する。

④有機層の膜質が変化しても、ショートしないようにする。

ことなどが考えられる。

【0006】素子構造の改善により高効率化できる新しい方法がアブライド・フィジックス・レター 70巻 152-154頁（1997年）に提案されている。その方法とは電子注入電極と有機層との間にLiFやMgOの薄膜を設置することにより、高効率化をはかるものである。この方法は素子の高効率化の他に、電子注入電極に高活性な仕事関数が4 eV以下の金属が使われ、慣用的にはMgとAgの共蒸着膜が使用されており、素子外部から侵入する酸素や水のために変質しやすいという欠点がある。また、この方法では安定性の高い仕事関数の大きい金属であるAlを使用しても、MgとAgを共蒸着して作成した素子よりも効率がよい。しかし、上記誘電体薄膜は、有機層の上に積層されたものであり、有機層の熱による膜構造変化の影響をものに受け、電子注入電極も容易に変形してしまい、正孔注入電極と電子注入電極とのショートを抑制することはできないという問題点を有している。

【0007】この電極間のショートを防ぐ方法が、特開平8-288069号公報に開示されている。その方法は正孔注入電極と有機層の間に誘電体薄膜を設置する方法である。これは熱により有機層が変質して、電子注入電極が変形しても正孔注入電極とショートしないように誘電体薄膜を設置したもので、発光寿命には顕著な効果が認められる。しかし、実施例に示されている5 nmのSiO<sub>2</sub>薄膜を設置すると、一定電流を流したときの発光輝度が誘電体薄膜を設置しない素子の発光輝度より著しく低下しており、実施例に記載はないが動作電圧はかなり上昇していることが想定され、実用的ではないという

問題点を有していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機EL素子における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、正孔注入電極と電子注入電極からなる一対の電極間に少なくとも発光層を含む一層以上の有機層からなる有機エレクトロルミネッセント素子において、長時間連続発光させた場合にもその輝度低下が少なく、かつ高効率の発光が得られる有機EL素子を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明においては、上記のような課題を解決するため、正孔注入電極と電子注入電極との間に少なくとも発光層を含む有機層が形成されてなる有機エレクトロルミネッセント素子において、正孔注入電極と有機層との間、および電子注入電極と有機層の間に、それぞれ誘電体薄膜層を設けるようにしたのである。すなわち、正孔注入電極上に誘電体薄膜層を蒸着法やスパッタ法により積層したのち、有機層を積層する。次いで、誘電体薄膜層を積層し、電子注入電極を積層する。驚くべき事には、このような誘電体薄膜を設置したにもかかわらず、素子の動作電圧は低く、また発光効率も予想外によい。

【0010】本発明の有機EL素子における有機層の構造は、少なくとも発光層を含む有機層が一層以上で形成されていればよく、前記のTL構造、DL-E構造、DL-H構造の何れの構造のものであっても良い。本発明の有機EL素子における有機層とは、正孔輸送、発光、電子輸送などの目的を持って積層された有機化合物からなる層の全体を指すものである。

【0011】本発明の有機EL素子に用いられる正孔注入電極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を使用することができる。たとえば、Auなどの金属、CuI、インジウムチンオキサイド(以後、ITOと略記する)、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの透明又は半透明な材料を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を透明な基板上に形成することができる。一方、通常電子注入電極には仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物が用いられる。しかし、本発明の有機EL素子に用いられる電子注入電極には、仕事関数に関係なく導電性材料であれば、いかなるものでも使用できる。

【0012】本発明の有機EL素子に用いられる誘電体薄膜層を構成する材料としては、導電体以外ならば、特に制限なく使用できる。例えば、アルキル金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物などである。アルキル金属酸化物としてはLi<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oなどが挙げられる。アルカリ土類金属酸化物としては、BeO、M

gO、CaOなどが挙げられる。アルカリ金属ハロゲン化物としては、LiCl、NaCl、KCl、LiF、NaF、KFなどが挙げられる。アルカリ土類金属ハロゲン化物としては、BeCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、BeF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>などが挙げられる。このうち、誘電体薄膜層を構成する材料として好ましいのは、LiF、NaF、KFなどのアルキル金属フッ化物、もしくはBeF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>などのアルカリ土類金属フッ化物である。

- 10 【0013】本発明の有機EL素子に用いられる誘電体薄膜層を、正孔注入電極と発光層との間に設けるにあたっては、有機EL素子の駆動電圧の上昇を抑えるために、この誘電体薄膜層の膜厚を薄く、しかも均一に形成することが好ましい。電子注入電極側と正孔注入電極側の誘電体薄膜層の厚さは同じであっても、異なっても差し支えない。しかしながら、正孔注入電極側の誘電体薄膜層はショート防止が目的であるため厚い方が好ましいが、50 nm以上の膜厚では絶縁層となって有機EL素子が発光しなくなるか、動作電圧が著しく上昇し実用的でない。誘電体薄膜層の厚さは好ましくは20 nm以下であり、さらに好ましくは5 nm以下である。さらに、この正孔注入電極側の誘電体薄膜層の厚さは、用いられる材料の分子の大きさ以上であるのが好ましい。

- 【0014】上記の無機材料からなる誘電体薄膜層を設ける場合には、たとえば抵抗加熱蒸着法やエレクトロニウム蒸着法やスパッタ法などの通常行われている方法を用いることができる。スパッタ法などの高エネルギー法で誘電体薄膜層を有機層の上に形成するときには、下地となる有機層が熱により劣化するため、そのようなことが起こらないように十分な管理下のもとで行なわなければならないので、抵抗蒸着法で誘電体薄膜を形成するのが好ましい。また、電子注入電極側の誘電体薄膜層の厚さの動作電圧の上昇が及ぼす影響は、上記正孔注入電極側の誘電体薄膜層の厚さ依存性に比較して激しいために、電子注入電極側の誘電体薄膜層は薄い方がよく、好ましくは10 nm以下であり、さらに好ましくは2 nm以下である。さらに、電子注入電極側の誘電体薄膜層の厚さは、用いられる材料の分子の大きさ以上であるのが好ましい。

- 40 【0015】

【作用】本発明の有機EL素子においては、有機層上に誘電体薄膜層を設け、更にその上に電極を設けたため、有機EL素子の動作電圧を低下することができるとともに、従来必要とされていた低仕事関数の金属に限定されることなく、アルミニウムなどの仕事関数が4 eV以上の電極も使用できる。また誘電体薄膜層を有機層の両側に設置することにより、両電極のショートやリーク電流の発生を抑制することができる。

【0016】

- 50 【実施例】以下、本発明の実施例に係る有機EL素子を

添付図面に基づいて具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この実施例の有機EL素子の有用性を明らかにする。

【0017】[実施例1] この実施例の有機EL素子は、図1に示すように、ガラス基板1上に、膜厚が2000nmの透明なITOで構成された正孔注入電極2と、LiFで構成された膜厚が1nmの誘電体薄膜層3と、膜厚が50nmのN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(以下、TPDと略す)で構成される正孔輸送層4と、トリ

ス(8-キノリノール)アルミニウム(以下、Alqと略す)で構成された膜厚が50nmの発光層兼電子輸送層5と、LiFで構成された膜厚が0.5nmの誘電体薄膜層6とアルミニウムで構成された電子注入電極7とが順々に積層された構造である。また、この実施例の有機EL素子においては、上記の正孔注入電極2と電子注入電極7とにそれぞれリード線8を接続させて電圧を印加できるようにしている。

【0018】次に、この実施例の有機EL素子を製造する方法を具体的に説明する。まず、ガラス基板1上に所望のパターン付けを行った正孔注入電極2が形成された透明電極基板を中性洗剤により洗浄した後、これを純水中で10分間、イソプロパノール中で10分間それぞれ超音波洗浄を行なったのち、イソプロパノールで蒸気乾燥した。そして、上記の透明電極基板を蒸着装置の基板ホルダー固定し、別個の石英製のつばにTPDとAlqを入れ、モリブデンボートにLiFを入れて真空槽内を $1 \times 10^{-4}$  Paまで減圧した。モリブデンボートを加熱し、正孔注入電極2上にLiFからなる誘電体薄膜層3を形成した。蒸着速度は0.005nm/秒であった。その後、順次石英製のつばを加熱して、TPD次いでAlqを、それぞれ50nmの厚さに積層し、正孔輸送層4および電子輸送層5を形成した。蒸着速度は0.2~0.4nm/秒であった。ついで、LiFを上記と同じ速度で0.5nm積層し、誘電体薄膜層6を形成した。ついで、蒸着槽内を常圧に戻し、蒸着用マスクを基板ホルダーに固定し、タングステンボートにAlを入れて、真空槽内を $2 \times 10^{-4}$  Paまで減圧してから、1~2nm/秒の速度で200nm蒸着して、電子注入電極7とした。

【0019】実施例2~5においては、上記実施例1の有機EL素子における誘電体薄膜層3および6の材質お

よび膜厚を変更した。

【実施例2】誘電体薄膜層3および6を厚さ1nmのLiFとした以外は、実施例1と同様な方法により有機EL素子を作製した。

【実施例3】誘電体薄膜層3および6をMgF<sub>2</sub>とした以外は、実施例1と同様な方法により有機EL素子を作製した。

【0020】[実施例4] 誘電体薄膜層3をMgF<sub>2</sub>、誘電体薄膜層6をLiFとした以外は、実施例1と同様な方法により有機EL素子を作製した。

【実施例5】誘電体薄膜層3をLiF、誘電体薄膜層6をMgF<sub>2</sub>とした以外は、実施例1と同様な方法により有機EL素子を作製した。

【0021】[実施例6] 実施例3と同様に誘電体層3および6をMgF<sub>2</sub>とし、電子注入電極にはMg・Ag共蒸着膜を用いた以外は実施例3と同様な方法により有機EL素子を作製した。Mg・Ag共蒸着膜は次に示す方法で形成した。グラファイト製のつばから、マグネシウムを1.2~2.4nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のつばから銀を0.1~0.2nm/秒の蒸着速度で蒸着した。

【0022】[比較例1] 図2に示すように、実施例1の有機EL素子における誘電体薄膜層3および6を設けず、それ以外は実施例1の場合と同様にして、ガラス基板1上に正孔注入電極2と、正孔輸送層4と、電子輸送層5と、電子注入電極6とを順々に積層した。

【0023】[比較例2] 誘電体層3を膜厚0.2nmのSiO<sub>2</sub>として、誘電体層6を設けず以外は、実施例6と同様な方法により有機EL素子を作製した。

【比較例3】誘電体層3を膜厚2nmのSiO<sub>2</sub>として、誘電体層6を設けず以外は、実施例6と同様な方法により有機EL素子を作製した。

【0024】上記実施例1~6及び比較例1~3の各有機EL素子に、ITO電極を正孔注入電極に、電子注入電極を電子注入電極として、100cd/m<sup>2</sup>の輝度を得られる電圧とそのときの発光効率を測定した。ついで、それぞれ乾燥空気中で10mA/cm<sup>2</sup>の一定電流により連続発光させ、各有機EL素子の発光開始時から輝度の半減するまでの時間を測定した。これらの結果を下記の第1表に示す。

【0025】

【表1】

7

第1段

8

	電圧 (V) (100cd時)	発光効率(Lm/W) (100cd時)	輝度半減時間 (時間)
実施例1	4.0	2.2	>300
実施例2	5.1	1.6	-
実施例3	4.0	2.0	>300
実施例4	5.9	1.5	>300
実施例5	5.2	1.5	>300
実施例6	4.5	1.6	-
比較例1	6.2	0.3	<30
比較例2	8.4	-	-
比較例3	>20	-	-

【0026】上記の結果から明らかなように、上記実施例1～5に示すように正孔注入電極2と正孔輸送層4および発光層兼電子輸送層5と電子注入輸送層7との間にアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物からなる誘電体薄膜層3および6を設けた有機EL素子は、誘電体薄膜層3および6を設けていない比較例1の有機EL素子に比べて、 $100\text{cd}/\text{m}^2$ の発光輝度が得られる電圧は低く、またそのときの発光効率も予想以上によいことがわかる。また、実施例6に示すように、有機EL素子の特性におよぼす電子注入電極の材質の影響は小さい。SiOを誘電体層3に用いると、動作電圧の上昇が激しく実用的でない。上記の各実施例においては、DL-E構造の有機EL素子の例を示しただけであるが、DL-H構造やTL構造で構成される有機EL素子においても同様の結果が得られる。

【0027】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における有機EL素子においては、誘電体薄膜層を両電極と発光層などからなる有機層との間にそれぞれ設けたため、こ\*

\*の誘電体薄膜層によって低電圧で発光し、発光効率もよく、しかもリーク電流の発生が抑制され、連続発光させた場合にも輝度が低下するということが少なく、長期にわたって安定した発光が行なえるようになった。

【図面の簡単な説明】

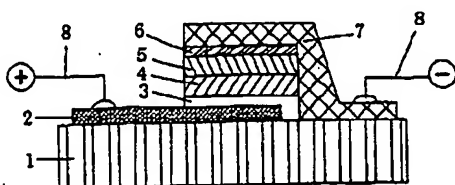
【図1】この発明の実施例1～6における有機EL素子の状態を示した概略図である。

【図2】比較例1における有機EL素子の状態を示した概略図である。

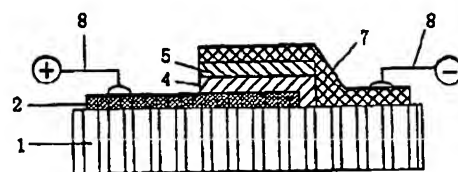
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 正孔注入電極
- 3 誘電体薄膜層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層兼電子輸送層
- 6 誘電体薄膜層
- 7 電子注入電極
- 8 リード線

【図1】



【図2】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-162646

(43)Date of publication of application : 18.06.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
C09K 11/06  
G09F 9/30  
H05B 33/20

(21)Application number : 09-340649

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 26.11.1997

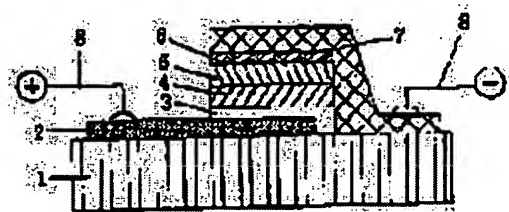
(72)Inventor : FURUKAWA KENJI  
IZUMISAWA YUSHO  
KOIKE TOSHIHIRO

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element which can maintain uniform luminescence for a long time and has excellent luminous efficiency.

**SOLUTION:** In an organic EL element comprising one or more organic layers 4 and 5 including a luminous layer, production or growth of a dark spot caused by deterioration of the organic layer by heat is suppressed by placing dielectric thin film layers 3 and 6 of Mg F<sub>2</sub> for example between a hole injection electrode 2 and the organic layer and between an electron injection electrode 7 and the organic layers respectively, and also short-circuiting between both electrodes is suppressed. Thereby, brightness of the organic EL element is not much lowered even with continuous luminescence and its stable luminescence can be achieved for a long time.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

- application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office